

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-273731

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 10-091003

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 18.03.1998

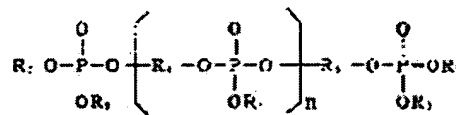
(72)Inventor : SHINODA NAOKI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with good load characteristics and high safety.

SOLUTION: A nonaqueous electrolyte secondary battery has a positive electrode, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte. Polymer phosphate having two or more phosphate groups in a molecule is contained in the electrolyte. The polymer phosphate having the structural formula represented by formula is preferable. (In formula, (n) is an integer of more than 0, R1, R2, R4, R5, and R7 represent a hydrocarbon group having 1-6 carbon atoms, a halogenated hydrocarbon group, or an aromatic group, R3, R6 represent a hydrocarbon group having 3 or less carbon atoms or a halogenated hydrocarbon group, and the number of total carbon atoms of organic groups of R1-R7 is 20 or less.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-273731

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A
			Z
4/02		4/02	C
			D
4/58		4/58	
審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 8 頁)			
(21) 出願番号	特願平10-91003	(71) 出願人	000003810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(22) 出願日	平成10年(1998)3月18日	(72) 発明者	篠田 直樹 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ クセル株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 三輪 鐵雄

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

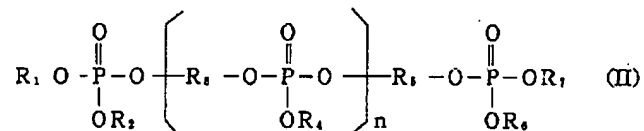
(57) 【要約】

【課題】 負荷特性が良好で、かつ安全性が高い非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および非水系の電解液を有する非水電解液二次電池において、電解液中に分子内に2

つ以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルを含有させる。上記多量体リン酸エステルとしては、下記の式(II)で表される構造式を持つものが好ましい。

【化1】



(式中、nは0以上の整数で、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>7</sup>は炭素数1～6の炭化水素基、ハロゲン化された炭化水素基または芳香族基であり、R<sup>3</sup>およびR<sup>6</sup>

は炭素数3以下の炭化水素基またはハロゲン化された炭化水素基で、R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>の有機基の総炭素数は20以下である)。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極および非水系の電解液を有する非水電解液二次電池において、電解液中に分子内に2つ以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルを含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 多量体リン酸エステルが、炭素数6以下の二量体リン酸エステルであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 多量体リン酸エステル上のアルキル基が、電子吸引性基で置換されていることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 多量体リン酸エステル上のアルキル基の一部が、芳香族基、ハロゲンまたはハロゲン化された炭化水素基の少なくとも1つで置換されていることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 ハロゲン化された炭化水素基が、フッ化炭素基であることを特徴とする請求項4記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 正極活物質が、Ni、MnまたはTiの少なくとも1つを含有するリチウム複合酸化物であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 負極活物質が、リチウム合金、リチウムと合金化が可能な金属、リチウムと可逆的に反応し得る金属もしくは半金属の合金もしくは酸化物などの化合物または炭素材料のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関し、さらに詳しくは、負荷特性が良好で、かつ安全性が高い非水電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池に代表される非水電解液二次電池は、高容量で、かつ高電圧、高エネルギー密度であることから、その発展に対して大きな期待が寄せられている。

【0003】ところが、このような非水電解液二次電池は、電解液溶媒として有機溶媒を使用しているため、火災を引き起こす危険性がある。すなわち、電池が高温に曝されたとき電池内で電解液中の有機溶媒の蒸気圧が上昇し、引火点に達した電解液が開裂ベントの作動により外部に放出された場合、引火源の存在や周囲の温度によって引火や発火が発生する。そのため、現在の非水電解液二次電池では、一般に開裂ベント・保護回路・セパレータのシャットダウン機構などを設けることにより、一定の安全基準に達するようにしているが、従来の水系電池に比べると火災などの危険性は高い。

【0004】このような問題を根本から解決する方法として、電解液を難燃化することが検討されている。その中でもリン酸エステルは比較的有望であり、鎖状のリン

酸トリエステルを用いて電解液を難燃化することが提案されている（特開平7-114940号公報、特開平8-22839号公報、特開平8-111238号公報、特開平8-321313号公報など）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電解液中に鎖状のリン酸トリエステルを添加すると、リン酸トリエステルと負極材料との反応によって負荷特性が低下したり、十分な放電容量が得られなくなるといった問題があった。

【0006】また、上記のような非水電解液二次電池では、正極として $\text{LiCoO}_2$ （コバルト酸リチウム）を用いているが、 $\text{LiCoO}_2$ は希少金属であるコバルト（Co）を原料として製造されるために、今後、資源不足が深刻になると予想される。また、コバルト自体の価格も高く、価格変動も大きいため、安価で供給の安定している正極材料の開発が望まれている。

【0007】そこで、 $\text{LiCoO}_2$ に代わる正極活物質として、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブし得るリチウム複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池の研究が行われ、それらのリチウム含有複合酸化物の中でも構成元素の価格が安価で、かつ供給が安定しているNi（ニッケル）、Mn（マンガン）またはTi（チタン）を構成元素とした $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiTiO}_2$ などが $\text{LiCoO}_2$ に代わる正極活物質として注目されている（特開平7-37576号公報、特開平7-307151号公報、特開平6-231767号公報、特開平8-31418号公報、特開平6-76824号公報、特開平7-73883号公報、特開平7-230802号公報、特開平7-245106号公報、特開平7-122298号公報など）。

【0008】また、 $\text{LiNiO}_2$ は水に敏感で分解しやすいという性質を有することから、 $\text{LiNiO}_2$ のニッケルの一部をコバルトで置換したニッケルコバルト酸リチウム（一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ）を正極活物質として用いることも提案されている（特開昭63-299056号公報、特開平2-40861号公報、特開平6-60887号公報、特開平7-130367号公報）。

【0009】しかしながら、これらのリチウム複合酸化物は、高容量化が期待できるものの、その反面、熱的に不安定で、かつ内包し得るエネルギーが大きいことから、これらのリチウム複合酸化物を正極活物質として用いた場合、従来からの安全装置だけでは十分な安全性を確保できないという問題があった。

【0010】従って、本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、負荷特性が良好で、かつ安全性の高い非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

## 【0011】

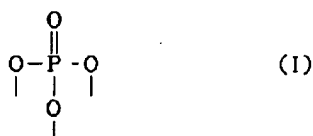
【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解

決するため鋭意研究を重ねた結果なされたもので、電解液中に分子内に2つ以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルを含有させることにより、負荷特性が良好で、かつ安全性の高い非水電解液二次電池が得られることを見出したものである。そして、上記のような多量体リン酸エステルを電解液中に含有させることにより、正極活物質としてLi、MnまたはTiを含有するリチウム複合酸化物を用いた非水電解液二次電池においても、それらの正極活物質の有する優れた負荷特性が保持されとともに、安全性の高い非水電解液二次電池が得られる。

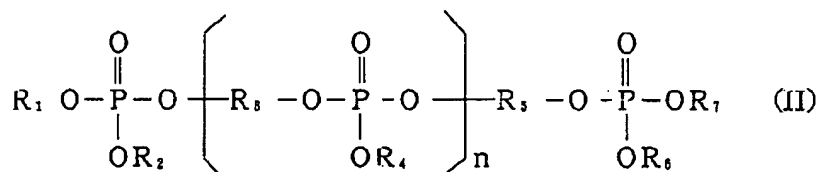
【0012】本発明において、上記多量体リン酸エステルにおけるリン酸エステル基とは、下記の式(I)で示されるものである。

【0013】

【化1】



【0014】また、本発明は、上記多量体リン酸エステル上のアルキル基の一部が、芳香族基、ハロゲン、ハロゲン化された炭化水素基またはオキソ基などの電子吸引



【0019】(式中、nは0以上の整数であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、炭素数1～6の炭化水素基、ハロゲン化された炭化水素基または芳香族基であり、これらのR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は同一でもよく、また異なってもよい。R<sup>3</sup>およびR<sup>5</sup>は、炭素数3以下の炭化水素基またはハロゲン化された炭化水素基であり、これらのR<sup>3</sup>とR<sup>5</sup>は同一でもよく、また異なってもよい。R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>の有機基の総炭素数は20以下である)

【0020】上記多量体リン酸エステルを表す一般式(II)において、nは0以上の整数であるが、このnは0～10の整数であることが好ましく、0～3の整数であることがより好ましい。また、R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>の有機基の総炭素数は20以下であるが、このR<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>の総炭素数は11以下が好ましく、6以下がより好ましい。

【0021】本発明において、上記一般式(II)で表される多量体リン酸エステルとしては、n=0である二量体リン酸エステル(炭素数6以下)が特に難燃作用が優れているので好ましい。また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>の炭化水素基としては、例えば、メチル基、

性基の少なくとも1つで置換されていることを好ましい態様としている。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明で用いる上記分子内に2以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルは、従来使用の鎖状リン酸トリエステルとは異なり、難燃性を維持しつつ、負荷特性を改善することができる。

【0016】すなわち、従来から使用のリン酸トリメチルなどの鎖状リン酸トリエステルは、消火剤として働き電解液の難燃化を達成することができるものの、負極表面にリチウムイオンの通過を阻害する被膜を形成して負極の分極を引き起こすため、負荷特性を低下させるが、本発明で用いる分子内に2以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルは、負極表面にリチウムイオンの透過性が高い被膜を形成するので、負極の分極が低減され、難燃性を維持しつつ、負荷特性を大きく改善することができる。

【0017】本発明において用いる分子内に2以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルは、鎖状構造、環状構造のいずれも使用できるが、鎖状構造の多量体リン酸エステルとしては、例えば、下記の式(II)で表される構造式を持つものが挙げられる。

【0018】

【化2】

プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基のような直鎖アルキル基のほか、イソプロピル基、イソブチル基、イソヘプチル基のような分岐アルキル基などであってもよい。また、アルキル基のほか、プロベニル基などの炭素数1～6の不飽和のアルケニル基などでもよい。また、ハロゲン化された炭化水素基としては、前記炭化水素基が臭素、塩素、フッ素などのハロゲンで置換された炭化水素基であることが好ましく、特にフッ化炭素基〔-(CHF)-基、-(CF<sub>2</sub>)-基または-CHF<sub>2</sub>基〕を有するものであることが好ましい。

【0022】また、R<sup>3</sup>およびR<sup>5</sup>の炭化水素基、ハロゲン化された炭化水素基としては、例えば、炭素数3以下のアルキレン基、ハロゲン化されたアルキレン基などが挙げられ、また不飽和の炭化水素基であってもよく、これらの中でもハロゲン化されたアルキレン基が好ましく、特にフッ化アルキレン基〔-(CHF)-基または-(CF<sub>2</sub>)-基〕が好ましい。

【0023】また、R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>には、さらにエステル基(-COO-)、ケト基(C=O基)、エーテル基(-C-O-C-)などを導入することも可能である。

【0024】上記のような分子内に2つ以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルは、例えば、オキシ塩化リンと目的の構造を有する多価アルコールとを氷冷しながらエステル化させることによって得ることができる。必要なら、その後、1価のアルコールでエステル化反応をさせて残りのオキシクロライド基を除去することもできる。

【0025】また、本発明において、上記多量体リン酸エステル上のアルキル基の一部が、芳香族基、ハロゲン、ハロゲン化された炭化水素基またはオキシ基などの電子吸引力性の少なくとも1つで置換されていることが好ましいとするのは、そのような電子吸引力性基による置換によって、耐加水分解性が向上し、負極表面によりイオン透過性の高い被膜を形成することができるという理由によるものである。

【0026】本発明において、電解液の調製にあたり、上記分子内に2つ以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルを単独で電解液溶媒として用いて電解液を調製してもよいし、また、上記多量体リン酸エステルを他の溶媒と併用して電解液を調製してもよいが、そのように他の溶媒を併用する場合、電解液の難燃性を確保するためには、リン酸エステル（このリン酸エステルは多量体、単量体のいずれであってもよい）が全電解液溶媒中の60体積%以上、特に80体積%以上を占めるようにするのが好ましく、良好な負荷特性を得るためには、上記多量体リン酸エステルが全電解液溶媒中の2～50体積%、特に5～20体積%を占めるようにするのが好ましい。すなわち、上記分子内に2つ以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルを全電解液溶媒中の2体積%以上にするることによって、負極表面での悪質な被膜の生成を抑制し、良好な負荷特性を得ることができ、50体積%以下にすることによって、粘度の増加による負荷特性の低下を抑制することができる。

【0027】本発明においては、電解液の調製にあたり、上記分子内に2つ以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルと併用する溶媒として、上記のように従来使用の鎖状のリン酸エステルも使用することができ、その場合、鎖状のリン酸エステルの炭素数は6以下が好ましく、より好ましくは炭素数3以下である。

【0028】また、本発明において、電解液の調製にあたり、鎖状リン酸エステル以外に併用できる有機溶媒としては、例えば、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、ジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどがそれぞれ単独でまたは2種以上用いることができる。

【0029】電解液の電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ )、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$  [ここでRfはフルオロアルキル基]などが単独でまたは2種以上混合して用いられ、特に $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが好ましい。これらの電解質の電解液中における濃度は、特に限定されるものではないが、 $1\text{mol/l}$ 以上、特に $1.2\text{mol/l}$ 以上で、 $1.7\text{mol/l}$ 以下、特に $1.5\text{mol/l}$ 以下が好ましい。

【0030】本発明において、上記電解液の量としては、多すぎると漏液などの原因になり、少なすぎると正極や負極などに十分に浸透できず負荷特性が悪くなるおそれがあるため、正極合剤量と負極合剤量の合計に対して重量%で10～40重量%が好ましい。

【0031】本発明において、正極活物質としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ などのリチウムコバルト酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ などのリチウムニッケル酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウムマンガン酸化物、 $\text{LiTiO}_2$ などのリチウムチタン酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ のNiの一部をCoで置換した $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ 、二酸化マンガ、五酸化バナジウム、クロム酸化物などの金属酸化物または二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物などが用いられ、それらの中でも $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの充電時の開路電圧がLi基準で4V以上を示すリチウム複合酸化物を正極活物質として用いる場合は、高エネルギー密度が得られるので好ましい。そして、正極活物質として特に $\text{LiNiO}_2$ などの熱的に不安定なリチウムニッケル酸化物やニッケルを含む複合酸化物を用いる場合に本発明を適用すると、その効果が顕著に発現する。

【0032】正極は、例えば、上記正極活物質に、必要に応じて、鱗片状黒鉛などの導電助剤やポリフッ化ビニリデンなどのバインダを加え、混合して正極合剤を調製し、それを溶剤で分散させてペーストにし（バインダはあらかじめ溶剤に溶解させてから正極活物質などと混合してもよい）、その正極合剤ペーストをアルミニウム箔などからなる集電体に塗布し、乾燥して、集電体の少なくとも一方の面に正極合剤層を形成することによって作製される。ただし、正極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0033】本発明において、負極活物質はリチウムイオンをドープ、脱ドープできるものであればよく、そのような負極活物質としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素材料などが挙げられる。また、Si、Sn、Inなどのリチウムと可逆的に反応し得る金属もしくは半金属の合金もしくは酸化物などの化合物も負極活物質として使用することができ、それらの中には炭素材

料に比べて高容量のものもあり、好適に用いることができる。さらに、例えば、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-インジウム、リチウム-ガリウムなどのリチウム合金、リチウムと合金化が可能な金属なども、負極活物質として使用することができる。

【0034】負極活物質として炭素材料を用いる場合、該炭素材料としては、下記の特性を持つものが好ましい。すなわち、その(002)面の面間隔( $d_{002}$ )に関しては、3.5 Å以下が好ましく、より好ましくは3.45 Å以下、さらに好ましくは3.4 Å以下である。また、c軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ )に関しては、30 Å以上が好ましく、より好ましくは80 Å以上、さらに好ましくは250 Å以上である。そして、平均粒径は8~15 μmが好ましく、より好ましくは10~13 μmで、純度は99.9%以上が好ましい。

【0035】負極は、例えば、上記負極活物質に、必要に応じて、正極の場合と同様の導電助剤やバインダを加え、混合して負極合剤を調製し、それを溶剤に分散させてペーストにし(バインダはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから負極活物質などと混合してもよい)、その負極合剤ペーストを銅箔などからなる集電体に塗布し、乾燥して、集電体の少なくとも一方の面に負極合剤層を形成することによって作製される。ただし、負極の作製方法は上記例示の方法に限られることなく、他の方法に

よってもよい。

【0036】正極や負極の集電体としては、例えば、アルミニウム箔、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔などの金属箔や、それらの金属を網状にしたものなどが用いられるが、正極集電体としては特にアルミニウム箔が適しており、負極集電体としては特に銅箔が適している。

【0037】セパレータとしては、強度が充分でしかも電解液を多く保持できるものであればよく、そのような観点から、厚みが10~50 μmで、開孔率が30~70%のポリプロピレン製、ポリエチレン製、またはプロピレンとエチレンとのコポリマー製の微孔性フィルムや不織布などが好ましい。

【0038】

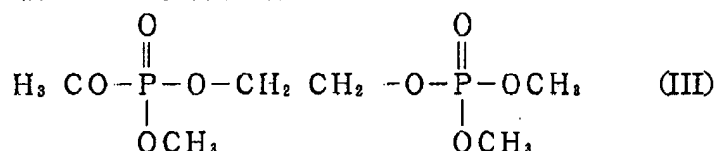
【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0039】実施例1

リン酸トリメチルと下記の式(III)で表される分子内に2つ以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルとエチレンカーボネートとを体積比90:5:5で混合し、この混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解させて電解液を調製した。

【0040】

【化3】



【0041】上記式(III)で表される多量体リン酸エステルは、前記式(II)においてn=0の二量体リン酸エステルに該当するもので、オキシ塩化リンとグリコールとを1:1で混合して氷冷しながら塩化アルミ触媒の存在下で反応させた後、精製抽出して前駆体である2-オキシクロロ-1,3,2-ジオキサフォスフェート-2-オキシドを得て、それを氷冷しながら塩化アルミ触媒の存在下で過剰の2,2,2-トリフルオロエタノールと反応させることによって得られたものである。

【0042】これとは別に、LiNiO<sub>2</sub>に導電助剤として鱗片状黒鉛を重量比90:6.3の割合で加えて混合し、この混合物とポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合して正極合剤ペーストを調製した。バインダとしてのポリフッ化ビニリデンの量は正極活物質のLiNiO<sub>2</sub>に対して重量比で90:10(つまり、LiNiO<sub>2</sub>90重量部に対してポリフッ化ビニリデン10重量部の割合)である。

【0043】この正極合剤ペーストを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ20 μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥し、その後、ローラプレス機により圧縮成形

した後、切断し、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。

【0044】つぎに、難黒鉛化性炭素材料(コークス類)とポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合して負極合剤ペーストを調製した。この場合における負極活物質の難黒鉛化性炭素材料とバインダのポリフッ化ビニリデンとの割合は重量比で90:10であった。上記負極合剤ペーストを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ10 μmの帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥し、その後、ローラプレス機により圧縮成形し、切断した後、リード体を溶接して帯状の負極を作製した。

【0045】上記帯状正極を厚さ25 μmの微孔性ポリエチレンフィルムを介して上記帯状負極に重ね合せ、渦巻状に巻回して渦巻状巻回構造の電極体とした後、外径18mmの有底円筒状の電池缶内に挿入し、正極および負極のリード体の溶接を行った。つぎに電解液を電池缶内に注入し、電解液がセパレータなどに十分に浸透した後、封口し、予備充電、エイジングを行い、図1に示す構造の筒形の非水電解液二次電池を作製した。電解液量

は正極合剤量と負極合剤量の合計に対して約30重量%であった。

【0046】ここで、図1に示す電池について説明すると、1は上記の正極で、2は負極である。ただし、図1では、複雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した集電体としての金属箔などは図示していない。そして、これらの正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、渦巻状巻回構造の電極体として上記の電解液4と共に電池缶5内に収容されている。

【0047】電池缶5はステンレス鋼製で、負極端子を兼ねており、電池缶5の底部には上記渦巻状巻回構造の電極体の挿入に先立って、ポリプロピレンからなる絶縁体6が配置されている。封口板7はアルミニウム製で、円板状をしていて、中央部に薄肉部7aを設け、かつ上記薄肉部7aの周囲に電池内圧を防爆弁9に作用させるための圧力導入口7bとしての孔が設けられている。そして、この薄肉部7aの上面に防爆弁9の突出部9aが溶接され、溶接部分11を構成している。なお、上記の封口板7に設けた薄肉部7aや防爆弁9の突出部9aなどは、図面上での理解がしやすいように、切断面のみを図示しており、切断面後方の輪郭線は図示を省略している。また、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aとの溶接部分11も、図面上での理解が容易なように、実際よりは誇張した状態に図示している。

【0048】端子板8は、圧延鋼製で表面にニッケルメッキが施され、周縁部が鈎状になった帽子状をしており、この端子板8にはガス排出孔8aが設けられている。防爆弁9は、アルミニウム製で、円板状をしており、その中央部には発電要素側（図1では、下側）に先端部を有する突出部9aが設けられ、かつ薄肉部9bが設けられ、上記突出部9aの下面が、前記したように、封口板7の薄肉部7aの上面に溶接され、溶接部分11を構成している。絶縁パッキング10は、ポリプロピレン製で、環状をしており、封口板7の周縁部の上部に配置され、その上部に防爆弁9が配置して、封口板7と防爆弁9とを絶縁するとともに、両者の間から電解液が漏れないように両者の間隙を封止している。環状ガスケット12はポリプロピレン製で、リード体13はアルミニウム製で、前記封口板7と正極1とを接続し、渦巻状巻回構造の電極体の上部には絶縁体14が配置され、負極2と電池缶5の底部とはニッケル製のリード体15で接続されている。

【0049】この電池においては、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aとが溶接部分11で接触し、防爆弁9の周縁部と端子板8の周縁部とが接触し、正極1と封口板7とは正極側のリード体13で接続されているので、正極1と端子板8とはリード体13、封口板7、防爆弁9およびそれらの溶接部分11によって電気的接続が得られ、電路として正常に機能する。

【0050】そして、電池に異常事態が起こり、電池内部にガスが発生して電池の内圧が上昇した場合には、その内圧上昇により、防爆弁9の中央部が内圧方向（図1では、上側の方向）に変形し、それに伴って溶接部分11で一体化されている薄肉部7aに剪断力が働いて、該薄肉部7aが破断するか、または防爆弁9の突出部9aと封口板7の薄肉部7aとの溶接部分11が剥離し、それによって、正極1と端子板8との電気的接続が消失して、電流が遮断されるようになる。その結果、電池反応が進行しなくなるので、過充電時や短絡時でも、充電電流や短絡電流による電池の温度上昇や内圧上昇がそれ以上進行しなくなって、電池の発火や破裂を防止できるように設計されている。

#### 【0051】実施例2

難黒鉛化炭素材料に代えて、アモルファス状SiOと鱗片状黒鉛との重量比9：8の混合物を負極活物質として用いた以外は、実施例1と同様に負極を作製し、該負極に金属リチウムを対極にして予備ドープを行った後、正極とセパレータを介して重ね合わせて渦巻状に巻回した以外は、実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0052】比較例1

電解液溶媒としてリン酸トリメチルとエチレンカーボネートとを体積比95：5で混合したものを用いた以外は、実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0053】比較例2

電解液溶媒としてリン酸トリメチルとエチレンカーボネートとを体積比95：5で混合したものを用いた以外は、実施例2と同様に非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0054】比較例3

電解液溶媒としてメチルエチルカーボネートとエチレンカーボネートとを体積比75：25で混合したものを用いた以外は、実施例1と同様に非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0055】比較例4

電解液溶媒としてメチルエチルカーボネートとエチレンカーボネートとを体積比75：25で混合したものを用いた以外は、実施例2と同様に非水電解液二次電池を作製した。

【0056】上記実施例および比較例の電池について負荷特性を調べ、かつ引火性試験および発火性試験を行った。その結果を表1と表2に示す。負荷特性の測定方法や引火性試験および発火性試験の試験方法は次の通りである。

【0057】〔負荷特性〕実施例1～2および比較例1～2の電池を4.18V、0.1Cの定電流定電圧で電池電圧が4.18Vになるまで充電した後、各電池を1Cで2.75Vまで放電したときの容量と0.2Cで2.75Vまで放電したときの容量を測定し、1Cで放電したときの容量を0.2Cで放電したときの容量で除

したときの割合〔(1Cでの放電容量/0.2Cでの放電容量)×100〕を求めた。それを負荷特性として表1に示す。

【0058】〔引火性試験〕実施例1～2および比較例1～4の電池について、電池が高温に加熱されて、開裂ベントが作動した状態(すなわち、図1に示す電池において、電解液中からの溶媒の蒸発などにより、電池内部にガスが発生し、電池内圧が上昇して、所定の圧力に達したとき、封口板7に設けた薄肉部7aが、防爆弁9の内圧方向への変形に伴って生じる剪断力により破壊され、電池内部のガスが端子板8のガス排出孔8aから電池外部に排出される状態)になったことを想定し、あらかじめ薄肉部7aを破壊しておき、その状態で電池を100℃まで加熱し、電池のガス排出孔8aに火を近づけ

て、引火するか否かを調べた。その結果を表2に示す。

【0059】〔発火性試験〕実施例1～2および比較例1～4の電池について、釘刺し試験を行い、発火するか否かを調べた。釘刺し試験では、電池を4.18Vまで充電した状態にし、45℃の恒温槽中に約4時間放置した後、直径3mmのステンレス鋼製の釘を、治具を用いて電池の直径の1/2の深さまで刺し、各電池5個中で発火する電池の個数を調べた。その結果を表2に示す。ただし、表2には試験に供した電池個数を分母に表記し、発火した電池個数を分子に表記する態様で結果を示す。

【0060】

【表1】

	負荷特性 (1C/0.2C)
実施例1 実施例2	84% 90%
比較例1 比較例2	60% 70%

【0061】

【表2】

	引火性試験	発火性試験 (個)
実施例1 実施例2	引火せず 引火せず	0/5 0/5
比較例1 比較例2 比較例3 比較例4	引火せず 引火せず 約40℃で引火 約40℃で引火	0/5 0/5 4/5 5/5

【0062】まず、表2に示す安全性に関する試験結果から先に述べると、実施例1～2は、引火性試験で引火せず、また発火性試験においても発火がまったくなく、分子内に2つ以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルを電解液中に含有させることにより、引火、発火などに対する安全性が向上した。そして、この結果から、発火の危険性が高いLiNiO<sub>2</sub>を正極活物質として用いた場合でも、本発明によれば、分子内に2つ以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルの作用により発火を抑えることができることがわかる。

【0063】これに対して、リン酸トリメチルを含有させ、分子内に2つ以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルを含有させていない比較例1～2でも、安全性は確保できるが、これらの比較例1～2と本

発明の実施例1～2との差は、表1に示す負荷特性の結果から明らかである。すなわち、負極活物質として同じ難黒鉛化性炭素材料を用いた実施例1と比較例1を比較すると、実施例1の方が比較例1より負荷特性が20%以上も高く、また、同じ負極活物質として同じアモルファス状SiOと鱗片状黒鉛との混合物を用いた実施例2と比較例2とを比較すると、実施例2の方が比較例2より負荷特性が20%高かった。これは、本発明で用いる分子内に2つ以上のリン酸エステル基を有する多量体リン酸エステルでは負極表面にリチウムイオンの透過性の高い被膜を形成することができるのに対して、リン酸トリメチルでは負極表面にリチウムイオンの透過性の悪い被膜しか形成できなかったことに基づくものと考えられる。

【0064】また、分子内に2つ以上のリン酸エステル



基を有する多量体リン酸エステルやリン酸トリメチルなどをまったく含有させなかった比較例3～4では、引火性試験において約40℃で引火が生じ、発火性試験でほとんどのものが発火して、安全性に欠けていた。

【0065】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、負荷特性が良好で、かつ安全性の高い非水電解液二次電池を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解液二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電解液

【図1】

